

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-024839

(43)Date of publication of application : 01.02.1994

(51)Int.Cl.

C04B 35/48

(21)Application number : 04-182726

(71)Applicant : HITACHI Zosen CORP

(22)Date of filing : 10.07.1992

(72)Inventor : YANO ATSUSHI

(54) ZIRCON-BASED REFRACTORY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide zircon-based refractories capable of suppressing erosion by slag without deteriorating the thermal shock resistance and usable even at a position liable to undergo erosion by slag.

CONSTITUTION: Natural zircon powder is mixed with at least one of a mixture of high purity zircon powder with ZrO₂ powder and SiO₂ powder and a mixture of ZrO₂ fibers with SiO₂ powder and the resulting mixture is fired so as to attain 3-15% apparent porosity. The deterioration of resistance to erosion by slag caused in the case of $\geq 15\%$ apparent porosity as well as the deterioration of thermal shock resistance due to the increase of the coefft. of thermal expansion caused in the case of $\leq 3\%$ apparent porosity can be prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-24839

(43) 公開日 平成6年(1994)2月1日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/48

A

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平4-182726

(22) 出願日

平成4年(1992)7月10日

(71) 出願人 000005119

日立造船株式会社

大阪府大阪市此花区西九条5丁目3番28号

(72) 発明者 矢野 淳

大阪府大阪市此花区西九条5丁目3番28号

日立造船株式会社内

(74) 代理人 弁理士 森本 義弘

(54) 【発明の名称】 ジルコン質耐火物

(57) 【要約】

【目的】 耐熱衝撃性を低下させることなくスラグによる溶損を少なくできて、スラグによる溶損を受けやすい箇所にも使用可能なジルコン質耐火物を提供する。

【構成】 天然ジルコン粉末に、高純度ジルコン粉末、 ZrO_2 粉末および SiO_2 粉末の混合粉末、 ZrO_2 ファイバーおよび SiO_2 粉末の混合物うち少なくとも1種類を混合して、焼成し、見かけ気孔率を3%以上15%以下とした。

【効果】 見かけ気孔率が3%以下で生じる熱膨張率の増加による耐熱衝撃性の低下を防止できるとともに、15%以上で生じる耐スラグ溶損性の低下を防止できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコン粉末を焼成し、またはジルコン粉末に、 ZrO_2 粉末と SiO_2 粉末の混合粉末および／または ZrO_2 ファイバーと SiO_2 粉末の混合物を混合して焼成し、見かけ気孔率を3%以上15%以下としたことを特徴とするジルコン質耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、産業廃棄物の溶融炉の炉壁やスラグにより溶損を受ける部位や、ガラス溶融装置に使用されるジルコン質耐火物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ジルコン質耐火物は製鋼用およびガラス溶融炉用耐火物として広く用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、溶融物中に金属スラグが存在した場合に溶損が激しいという問題があり、従来のジルコン質耐火物は産業廃棄物の溶融炉の炉壁やスラグにより溶損を受ける部位などに適さないという問題があった。これは、耐熱衝撃性を付与している気孔率の高さ（見かけ気孔率17～26%）がスラグの浸潤を引起すことになり、溶損が進行するためである。

【0004】本発明は、上記問題点を解決して、耐熱衝撃性を低下させることなくスラグによる溶損を少なくできて、スラグによる溶損を受けやすい箇所にも使用可能なジルコン質耐火物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために本発明のジルコン質耐火物は、ジルコン粉末を焼成し、またはジルコン粉末に、 ZrO_2 粉末と SiO_2 粉末の混合粉末および／または ZrO_2 ファイバーと SiO_2 粉末の混合物を混合して焼成し、見かけ気孔率を3%以上15%以下としたものである。

【0006】

【作用】上記構成によれば、耐火物の見かけ気孔率を3%以上とすることにより、熱膨張率の増大を抑制して耐熱衝撃性を保持し、見かけ気孔率を15%以下とすることにより、耐スラグ溶損性を向上することができ、耐熱衝撃性を低下させることなくスラグによる溶損を少なくできて、溶損を受けやすい箇所にも使用可能なジルコン質耐火物を提供することができる。

【0007】

【実施例】以下、本発明に係るジルコン質耐火物の一実施例を説明する。産業廃棄物の溶融炉の炉壁やスラグにより溶損を受ける部位や、ガラス溶融炉に使用されるジルコン質耐火物に要求される性質は、下記の2点である。

(1) 耐熱衝撃性において、急冷温度差1000℃で20回の繰り返しにもクラックが発生しないこと。

も、外観上の著しい変化がないこと。

【0008】上記2点を満足するために本発明のジルコン質耐火物は、原料母材である天然ジルコン粉末に、高純度ジルコン($ZrSiO_4$)粉末を15重量%以上、30重量%未満を配合して分散媒体（たとえばエタノール）により混練し、乾燥してから成形した後大気中で焼成し、見かけ気孔率を3%以上、15%以下としたものである。

【0009】また、本発明のジルコン質耐火物は、原料母材である天然ジルコン粉末に、高純度ジルコニア(ZrO_2)粉末+酸化けい素(SiO_2)粉末の混合粉末を5重量%以上30、重量%未満を配合して、分散媒体（たとえばエタノール）により混練し、乾燥してから成形した後大気中で焼成し、見かけ気孔率を3%以上、15%以下としたものである。

【0010】さらに、本発明のジルコン質耐火物は、原料母材である天然ジルコン粉末に、ジルコニアファイバー(ZrO_2) + 酸化けい素(SiO_2)粉末の混合物を5重量%以上、30重量%未満を配合して、分散媒体（たとえばエタノール）により混練し、乾燥してから成形した後大気中で焼成し、見かけ気孔率を3%以上、15%以下としたものである。

【0011】さらにまた、本発明のジルコン質耐火物は、原料母材である天然ジルコン粉末に、高純度ジルコン($ZrSiO_4$)粉末と高純度ジルコニア(ZrO_2)粉末+酸化けい素(SiO_2 粉末)の混合粉末とを5重量%以上、30重量%未満を配合して、分散媒体（たとえばエタノール）により混練し、乾燥してから成形した後大気中で焼成し、見かけ気孔率を3%以上、15%以下としたものである。

【0012】また、本発明のジルコン質耐火物は、原料母材である天然ジルコン粉末に、高純度ジルコニア(ZrO_2)粉末とジルコニアファイバー($ZrSiO_4$)粉末+酸化けい素(SiO_2)粉末の混合物とを5重量%以上、30重量%未満を配合して、分散媒体（たとえばエタノール）により混練し、乾燥してから成形した後大気中で焼成し、見かけ気孔率を3%以上、15%以下としたものである。

【0013】さらに、本発明のジルコン質耐火物は、原料母材である天然ジルコン粉末に、高純度ジルコン($ZrSiO_4$)粉末と高純度ジルコニア(ZrO_2)粉末+酸化けい素(SiO_2 粉末)の混合粉末とジルコニアファイバー(ZrO_2) + 酸化けい素(SiO_2)粉末の混合物とを5重量%以上、30重量%未満を配合して、分散媒体（たとえばエタノール）により混練し、乾燥してから成形した後大気中で焼成し、見かけ気孔率を3%以上、15%以下としたものである。

【0014】なお、ここで天然ジルコン（オーストラリア産）の組成は、 ZrO_2 (+ HfO_2) : 66.4重量%、Total SiO_2 : 32.8重量%、 TiO_2 : 0.13重量%、 Fe_2O_3 : 0.10重量%、 Al_2O_3 : 0.20重量%、 Cr_2O_3 : 0.007重量%、Ca

る。

【0015】次に、天然ジルコン粉末と高純度ジルコン($ZrSiO_4$)粉末と ZrO_2 粉末+ SiO_2 粉末の混合粉末と ZrO_2 ファイバー+ SiO_2 粉末の混合粉末とを適宜混合して焼成した実験結果を表1に示す。

【0016】ここで使用した原料は

- ・母材の天然ジルコン粉末は、粒度粒度：1～2000 μ m、平均粒径：400 μ m
- ・高純度ジルコン($ZrSiO_4$)粉末は、純度99.9%以上、平均粒径：0.5 μ m
- ・高純度ジルコニア(ZrO_2)粉末は、純度99.9%以上、平均粒径：0.3 μ m
- ・酸化けい素(SiO_2)粉末は、平均粒径：0.5 μ m
- ・ジルコニアファイバー(ZrO_2)は、繊維長：500～2000 μ m、線径：5 μ mである。

【0017】予め、高純度ジルコニア(ZrO_2)粉末と酸化けい素(SiO_2)粉末、およびジルコニアファイバー(ZrO_2)と酸化けい素(SiO_2)粉末は、 ZrO_2 と SiO_2 を等モル比で配合してボールミルまたはハンドミキサーにより十分混練しておく。

【0018】これらの原料粉末を表1および表2に示す

ように配合し、エタノールを分散媒体としてハンドミキサーにより混練する。次にこの原料を100℃で10時間乾燥した後、100×100mm角、長さ100mmのゴム型に入れ、1ton/cm²の圧力で冷間静水圧成形法(CIP)により成形し、さらにこの成形体を大気中で1500℃、2時間焼成を行い、試料を得た。

【0019】この様にして得られた試料を、

- ・耐熱衝撃試験：急冷温度差1000℃、繰り返し荷重回数20回

10 30mm×30mm角、長さ50mmの試験片を、1000℃30分加熱→10～20℃の水中に30分浸漬→300℃30分乾燥→浸透探傷試験(カラーチェック)→300℃30分乾燥→以下繰り返し。

- ・浸漬テスト：金属スラグ(1400℃)の成分、 SiO_2 ：50重量%、 Al_2O_3 ：10重量%、 CaO ：20重量%、 Fe_2O_3 ：10重量%、 Na_2O ：10重量%

- ・見かけ気孔率検査：JIS R 2205による。を行った。

【0020】

20 【表1】

| 試料番号 | 成分 | | | | 試験料片性状 | | |
|------|---------------------|----------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------|------------------------|
| | 天然 ジルコン (重量%) | 高純度 ジルコン (重量%) | ZrO ₂ +SiO ₂ 混合粉末 (重量%) | ZrO ₂ 77.4% +SiO ₂ 粉末 混合物 (重量%) | 見かけ 気孔率 (%) | 耐熱 衝撃性 | 耐スラグ 溶解性 |
| 1 | 100 | | | | 18 | 良好 | 100H後に 一部溶解 |
| 2 | | 100 | | | 0.3 | n=1でクラック 発生 | |
| 3 | | | 100 | | 1 | n=1でクラック 発生 | |
| 4 | | | | 100 | | | 成形不能 比較例 |
| 5 | 95 | 5 | | | 15 | 良好 | 200H後も 溶解せず 本発明品 |
| 6 | 90 | 10 | | | 12 | 良好 | 200H後も 溶解せず 本発明品 |
| 7 | 75 | 25 | | | 3 | 良好 | 200H後も 溶解せず 本発明品 |
| 8 | 70 | 30 | | | 2 | n=10でクラック 発生 | |
| | | | | | | | 比較例 |

[0021]

[表2]

| 試料番号 | 成 分 | | | | 試 料 片 性 状 | | | |
|------|---------------------|----------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------|----------------|-------------|
| | 天然 ジルコン (重量%) | 高純度 ジルコン (重量%) | ZrO ₂ + SiO ₂ 混合粉末 (重量%) | ZrO ₂ 72/100 + SiO ₂ 粉末 混合物 (重量%) | 見かけ 気孔率 (%) | 耐熱 衝撃性 | 耐スラグ 溶損性 | その他 |
| 9 | 90 | | 10 | | 13 | 良 好 | 200H後も 溶損せず | 本発明品 |
| 10 | 90 | | | 10 | 14 | 良 好 | 200H後も 溶損せず | 本発明品 |
| 11 | 90 | 5 | 5 | | 13 | 良 好 | 200H後も 溶損せず | 本発明品 |
| 12 | 85 | 5 | 5 | 5 | 8 | 良 好 | 200H後も 溶損せず | 本発明品 |
| 13 | 70 | | 30 | | 2 | n=10でクラック 発生 | | 比較例 |
| 14 | 70 | | | 30 | | | | 成形不能 比較例 |
| 15 | 70 | 10 | 10 | 10 | 2 | n=10でクラック 発生 | | 比較例 |
| 16 | 75 | | 5 | 20 | 5 | 良 好 | 200H後も 溶損せず | 本発明品 |
| 17 | 70 | 25 | | 5 | 2 | n=10でクラック 発生 | | 比較例 |

【0022】試料番号1～4は、それぞれ母材原料である天然ジルコン粉末と、添加材料である高純度ジルコン (ZrSiO₄) 粉末と、高純度ジルコニア (ZrO₂) 粉末+酸化けい素 (SiO₂) 粉末と、ジルコニアファイバー (ZrO₂) +酸化けい素 (SiO₂) 粉末をそれぞれ100 %で製造した試料で、試料番号1は耐スラグ溶損性に問題があり、見かけ気孔率は大きい。また試料番号2, 3は耐熱衝撃性に問題があり、見かけ気孔率が小さい。さらに試料番号4では成形ができなかった。

【0023】試料番号5～8は、それぞれ母材原料である天然ジルコン粉末に高純度ジルコン (ZrSiO₄) 粉末を5～30重量%添加して製造したもので、試料番号5～7

たものについては、耐熱衝撃性および耐スラグ溶損性も良好で、見かけ気孔率は3～15パーセントの範囲である。しかし、高純度ジルコン (ZrSiO₄) 粉末を30重量%添加した試料番号8については耐熱衝撃性に問題があり、見かけ気孔率も2%と小さい。

【0024】試料番号9, 10および試料番号13, 14は、それぞれ母材原料である天然ジルコン粉末に、高純度ジルコニア (ZrO₂) 粉末+酸化けい素 (SiO₂) 粉末、またはジルコニアファイバー (ZrO₂) +酸化けい素 (SiO₂) 粉末を添加したもので、試料番号9, 10の添加物が10重量%では、耐熱衝撃性および耐スラグ溶損性も良好で見かけ気孔率は13～14%の範囲である。しかし添加物が30

耐熱衝撃性問題があり、また試料番号14では成形ができなかった。

【0025】試料番号11, 12および試料番号15~17は、それぞれ母材原料である天然ジルコン粉末に、添加物を2種類または3種類添加したもので、試料番号11, 12, 16の添加物の全体量が10~25重量%では、耐熱衝撃性および耐スラグ溶損性も良好で見かけ気孔率は5~13%の範囲にあり、添加物を2種類以上添加しても特性的に問題はないことがわかった。しかし、添加物の全体量が30重量%となる試料番号15, 17については耐熱衝撃性に問*10

| | | 割れ | 溶損反応 | 着色 |
|------|-------------------------------------|----|------|----|
| 比較例 | 試料番号1 | なし | 一部有り | なし |
| 本発明品 | 試料番号6 | なし | なし | なし |
| 比較例 | Cr ₂ O ₃ 質耐火物 | なし | 一部有り | あり |

【0028】以上の実験結果によれば、まず見かけ気孔率が3~15%の焼成物が、きわめて良好な耐熱衝撃性および耐スラグ溶損性を備えていることが判明した。ここで、見かけ気孔率が3%未満であれば、緻密になり熱膨張率がますため、耐熱衝撃性が著しく低下することが判明した。また反対に、見かけ気孔率が15%を越えると、天然ジルコンに含まれる不純物がスラグと反応して溶損が進行し、耐スラグ溶損性が低下することが判明した。また、この見かけ気孔率が3~15%範囲のジルコン質耐火物を得るためには、天然ジルコン粉末（粒度粒度：1~2000 μ m、平均粒径：400 μ m）に添加される添加物は、高純度ジルコン（ZrSiO₄）粉末と、高純度ジルコニア（ZrO₂）粉末+酸化けい素（SiO₂）粉末と、ジルコニアファイバー（ZrO₂）+酸化けい素（SiO₂）粉末のうち

*題があり、見かけ気孔率も2%と小さい。

【0026】次に、上記の試料番号6の本発明品と比較品とを実際にガラス繊維溶融炉に使用して耐久試験を行った結果を表2に示す。この時本発明品の試料番号6と比較例の試料番号1と比較試料Cr₂O₃ 質耐火物とを50×50mm角、厚さ30 mm に形成し、溶融温度1300℃のガラス繊維溶融炉に使用し、保持時間を200 時間とした。

【0027】

【表3】

の1種類が5%以上で30%未満であることがわかった。

20 【0029】また、表2の結果からも明らかなようにガラス繊維溶融炉でも充分に実用が可能なが確認できた。

【0030】

30 【発明の効果】以上に述べたごとく本発明によれば、耐火物の見かけ気孔率を3%以上とすることにより、熱膨張率の増大を抑制して耐熱衝撃性を保持し、見かけ気孔率を15%以下とすることにより、耐スラグ溶損性を向上することができ、耐熱衝撃性を低下させることなくスラグによる溶損を少なくできて、溶損を受けやすい箇所にも使用可能なジルコン質耐火物を提供することができる。

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Zircon refractories characterized by having calcinated zircon powder, or having mixed and calcinated the mixture of the mixed powder of ZrO₂ powder and SiO₂ powder, and/or ZrO₂ fiber and SiO₂ powder to zircon powder, and making apparent porosity into 15% or less 3% or more.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the part which receives an erosion with the furnace wall and slag of a melting furnace of industrial waste, and the zircon refractories used for glass melting equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, zircon refractories are widely used as the object for steel manufacture, and refractories for glass melting furnaces.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when a metal slag existed in melt, there was a problem that an erosion was intense, and the conventional zircon refractories had the problem of not being suitable for the part which receives an erosion with the furnace wall and slag of a melting furnace of industrial waste. This is for the height (17 - 26% of apparent porosity) of the porosity which has given thermal shock resistance to cause infiltration of a slag, and for an erosion to advance.

[0004] This invention solves the above-mentioned trouble, it can lessen the erosion by the slag, without reducing thermal shock resistance, and aims at providing with usable zircon refractories the part which is easy to receive the erosion by the slag.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned trouble, the zircon refractories of this invention calcinate zircon powder, or mix and calcinate the mixture of the mixed powder of ZrO₂ powder and SiO₂ powder, and/or ZrO₂ fiber and SiO₂ powder to zircon powder, and make apparent porosity 15% or less 3% or more.

[0006]

[Function] the above-mentioned configuration -- getting twisted -- by controlling increase of coefficient of thermal expansion, holding thermal shock resistance, and making apparent porosity into 15% or less by making apparent porosity of refractories into 3% or more, slag-proof erosion nature can be improved, the erosion by the slag can be lessened, without reducing thermal shock resistance, and the part which is easy to receive an erosion can also be provided with usable zircon refractories.

[0007]

[Example] Hereafter, one example of the zircon refractories concerning this invention is explained. The property required of the part which receives an erosion with the furnace wall and slag of a melting furnace of industrial waste, and the zircon refractories used for a glass melting furnace is the two following points.

(1) In thermal shock resistance, a crack should not occur in 20 times of repeats at 1000 degrees C of quenching temperature differences, either.

(2) It is 200 to the melt of a metal slag. Even if time amount is immersed, there needs to be no

exterior remarkable change.

[0008] In order to satisfy the two above-mentioned points, after blending 15 % of the weight or more and less than 30 % of the weight, kneading high grade zircon (ZrSiO_4) powder with a dispersion-medium object (for example, ethanol) to the natural zircon powder which is a raw material base material, drying to it and fabricating the zircon refractories of this invention, they are calcinated in atmospheric air, and make apparent porosity 3% or more and 15% or less.

[0009] Moreover, after blending 30 and under weight % 5% of the weight or more, kneading the mixed powder of high grade zirconia (ZrO_2) powder + oxidation silicon (SiO_2) powder with a dispersion-medium object (for example, ethanol) to the natural zircon powder which is a raw material base material, drying to it and fabricating the zircon refractories of this invention, they are calcinated in atmospheric air, and they make apparent porosity 3% or more and 15% or less.

[0010] Furthermore, after blending 5 % of the weight or more and less than 30 % of the weight, kneading the mixture of zirconia fiber (ZrO_2) + oxidation silicon (SiO_2) powder with a dispersion-medium object (for example, ethanol) to the natural zircon powder which is a raw material base material, drying to it and fabricating the zircon refractories of this invention, they are calcinated in atmospheric air, and they make apparent porosity 3% or more and 15% or less.

[0011] After blending 5 % of the weight or more and less than 30 % of the weight, kneading high grade zircon (ZrSiO_4) powder and the mixed powder of a high grade zirconia (ZrO_2) powder + oxidation silicon (SiO_2 powder) with a dispersion-medium object (for example, ethanol) to the natural zircon powder which is a raw material base material, drying to it and fabricating the zircon refractories of this invention, they are calcinated in atmospheric air, and they make apparent porosity 3% or more and 15% or less further again.

[0012] Moreover, after blending 5 % of the weight or more and less than 30 % of the weight, kneading the mixture of high grade zirconia (ZrO_2) powder and zirconia fiber (ZrSiO_4) powder + oxidation silicon (SiO_2) powder with a dispersion-medium object (for example, ethanol) to the natural zircon powder which is a raw material base material, drying to it and fabricating the zircon refractories of this invention, they are calcinated in atmospheric air, and they make apparent porosity 3% or more and 15% or less.

[0013] The zircon refractories of this invention to furthermore, the natural zircon powder which is a raw material base material The mixture of high grade zircon (ZrSiO_4) powder, the mixed powder of a high grade zirconia (ZrO_2) powder + oxidization silicon (SiO_2 powder), and zirconia fiber (ZrO_2) + oxidization silicon (SiO_2) powder 5 % of the weight or more, Less than 30 % of the weight is blended, after kneading with a dispersion-medium object (for example, ethanol), drying and fabricating, it calcinates in atmospheric air, and apparent porosity is made into 3% or more and 15% or less.

[0014] In addition, the presentations of natural zircon (from Australia) are $\text{ZrO}_2(+\text{HfO}_2)$:0.02 % of the weight, MgO :0.02 % of the weight, and other impurities here. : 66.4 % of the weight, 2:32.8 % of the weight of Total SiO_2 , 2:0.13 % of the weight of TiO_2 (s), Fe_2O_3 : 0.10 % of the weight, aluminum Al_2O_3 : 0.20 % of the weight, Cr_2O_3 : 0.007 Weight %, CaO

[0015] Next, the experimental result which was mixed suitably and calcinated natural zircon powder, high grade zircon (ZrSiO_4) powder, the mixed powder of ZrO_2 powder + SiO_2 powder, and the mixed powder of ZrO_2 fiber + SiO_2 powder is shown in Table 1.

[0016] The raw material used here the natural zircon powder of - base material Grain-size grain size: 1-2000 micrometers and mean-diameter:400 μm and high grade zircon (ZrSiO_4) powder 99.9% or more of purity, a mean diameter: 0.5 μm and high grade zirconia (ZrO_2) powder 99.9% or more of purity, a mean diameter: 0.3 μm and oxidization silicon (SiO_2) powder are mean-diameter:0.5. μm and a zirconia fiber (ZrO_2) are fiber length:500 - 2000micrometer and wire-size:5micrometer.

[0017] Beforehand, high grade zirconia (ZrO_2) powder, oxidization silicon (SiO_2) powder, and a zirconia fiber (ZrO_2) and oxidization silicon (SiO_2) powder blend ZrO_2 and SiO_2 by the equimolar ratio, and knead them enough by the ball mill or the hand mixer.

[0018] These raw material powder is blended as shown in Table 1 and 2, and it kneads by the hand mixer by using ethanol as a dispersion-medium object. Next, a 100 x100 mm angle and die length of 100mm after drying this raw material by 100 °C for 10 hours It puts into a rubber die and is 1 ton/cm². It fabricated by the pressure by the cold-isostatic-pressing method (CIP), 1500 degrees C and 2-hour baking were further performed for this Plastic solid in atmospheric air, and the sample was obtained.

[0019] thus, the obtained sample -- a test piece with 1000 degrees C of quenching temperature differences, a - heatproof impact test:count [20 times / 30mm] of repeated load x30mm angle, and a die length of 50mm -- underwater [1000 degree-C30 minute heating ->10-20 degree C] -- 30-minute immersion ->300 °C -- a below 30-minute desiccation -> Penetrant Test (color check) ->300 °C 30-minute desiccation -> repeat.

- Immersion test : the component of a metal slag (1400 degrees C), 2:50 % of the weight of $SiO_2(s)$, aluminum $2O_3$: 10 % of the weight, CaO :20 % of the weight, Fe_2O_3 : Na_2O :10 % of the weight and, apparent-porosity [10 % of the weight and] inspection: It is based on JISR2205. *****.

[0020]

[Table 1]

| 試料番号 | 成 分 | | | | 試 料 片 性 状 | | |
|------|---------------------|----------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------|-----------------|----------------|
| | 天然 ジルコン (重量%) | 高純度 ジルコン (重量%) | ZrO ₂ +SiO ₂ 混合粉末 (重量%) | ZrO ₂ フライバー +SiO ₂ 粉末 (重量%) | 見かけ 気孔率 (%) | 耐熱 衝撃性 | 耐スラッグ 溶損性 |
| 1 | 100 | | | | 18 | 良 好 | 100H後に 一部溶損 |
| 2 | | 100 | | | 0.3 | n=1でクラック 発生 | |
| 3 | | | 100 | | 1 | n=1でクラック 発生 | |
| 4 | | | | 100 | | | 成形不能 比較例 |
| 5 | 95 | 5 | | | 15 | 良 好 | 200H後も 溶損せず |
| 6 | 90 | 10 | | | 12 | 良 好 | 200H後も 溶損せず |
| 7 | 75 | 25 | | | 3 | 良 好 | 200H後も 溶損せず |
| 8 | 70 | 30 | | | 2 | n=10でクラック 発生 | |
| | | | | | | | 比較例 |

[0021]
[Table 2]

| 試料番号 | 成分 | | | | 試験性状 | | | |
|------|-----------------|----------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------|----------------|-------------|
| | 天然ジルコン (重量%) | 高純度 ジルコン (重量%) | ZrO ₂ + SiO ₂ 混合粉末 (重量%) | ZrO ₂ ファイバ- + SiO ₂ 粉末 混合物 (重量%) | 見かけ 気孔率 (%) | 耐熱 衝撃性 | 耐スラ グ 溶性 | その他 |
| 9 | 90 | | 10 | | 13 | 良好 | 200H後も 溶損せず | 本発明品 |
| 10 | 90 | | | 10 | 14 | 良好 | 200H後も 溶損せず | 本発明品 |
| 11 | 90 | 5 | 5 | | 13 | 良好 | 200H後も 溶損せず | 本発明品 |
| 12 | 85 | 5 | 5 | 5 | 8 | 良好 | 200H後も 溶損せず | 本発明品 |
| 13 | 70 | | 30 | | 2 | n=10でクラック 発生 | | 比較例 |
| 14 | 70 | | | 30 | | | | 成形不能 比較例 |
| 15 | 70 | 10 | 10 | 10 | 2 | n=10でクラック 発生 | | 比較例 |
| 16 | 75 | | 5 | 20 | 5 | 良好 | 200H後も 溶損せず | 本発明品 |
| 17 | 70 | 25 | | 5 | 2 | n=10でクラック 発生 | | 比較例 |

[0022] Sample numbers 1-4 are the samples which manufactured the natural zircon powder which is a base material raw material, respectively, the high grade zircon (ZrSiO₄) powder which is a charge of add-in material, high grade zirconia (ZrO₂) powder + oxidization silicon (SiO₂) powder, and zirconia fiber (ZrO₂) + oxidization silicon (SiO₂) powder by 100 %, respectively, a sample number 1 has a problem in slag-proof erosion nature, and its apparent porosity is large. Moreover, sample numbers 2 and 3 have a problem in thermal shock resistance, and its apparent porosity is small. Furthermore in a sample number 4, shaping was not completed.

[0023] Sample numbers 5-8 are what added five to 30% of the weight to the natural zircon powder which is a base material raw material, respectively, and manufactured high grade

zircon (ZrSiO_4) powder to it, thermal shock resistance and its slag-proof erosion nature are also good about what added the high grade zircon (ZrSiO_4) powder of sample numbers 5-7 five to 25% of the weight, and apparent porosity is 3 - 15% of range. However, a problem is in thermal shock resistance about the sample number 8 which added high grade zircon (ZrSiO_4) powder 30% of the weight, and apparent porosity is also as small as 2%.

[0024] Sample numbers 9 and 10 and sample numbers 13 and 14 are what added high grade zirconia (ZrO_2) powder + oxidization silicon (SiO_2) powder or zirconia fiber (ZrO_2) + oxidization silicon (SiO_2) powder to the natural zircon powder which is a base material raw material, respectively, at 10 % of the weight, thermal shock resistance and slag-proof erosion nature also have the good additive of sample numbers 9 and 10, and apparent porosity is 13 - 14% of range. However, by 30% of the weight of the sample number 13, apparent porosity is as small as 2%, and a thermal-shock-resistance problem has an additive, and shaping was not completed in a sample number 14.

[0025] It turned out that sample numbers 11 and 12 and sample numbers 15-17 are two kinds or the thing added three kinds, thermal shock resistance and slag-proof erosion nature also have the good amount of the whole additive of sample numbers 11, 12, and 16 at 10 - 25 % of the weight, apparent porosity has them in 5 - 13% of range in an additive, and a problem does not have them in the natural zircon powder which is a base material raw material, respectively in property even if they add two or more kinds of additives. However, a problem is in thermal shock resistance about the sample numbers 15 and 17 from which the amount of the whole additive becomes 30 % of the weight, and apparent porosity is also as small as 2%.

[0026] Next, the result of having performed the durability test to the glass fiber melting furnace, actually using the above-mentioned this invention article and above-mentioned comparison article of a sample number 6 is shown in Table 2. At this time, they are the sample number 6 of this invention article, the sample number 1 of the example of a comparison, and the comparison sample Cr_2O_3 . It is 50x50mm angle and thickness 30 mm about nature refractories. It forms, is used for a glass fiber melting furnace with a melting temperature of 1300 degrees C, and is the holding time 200 It considered as time amount.

[0027]

[Table 3]

| | 割れ | 溶損反応 | 着色 |
|----------------------------------|----|------|----|
| 比較例 試料番号 1 | なし | 一部有り | なし |
| 本発明品 試料番号 6 | なし | なし | なし |
| 比較例 Cr_2O_3 質耐火物 | なし | 一部有り | あり |

[0028] According to the above experimental result, it became clear that apparent porosity was first equipped with thermal shock resistance with 3 - 15% of very good baking object and slag-proof erosion nature. here, when apparent porosity was less than 3%, it became clear that it became precise and thermal shock resistance fell [coefficient of thermal expansion] remarkably for a measure reason. Moreover, on the contrary, when apparent porosity exceeded 15%, the impurity contained in natural zircon reacted with the slag, the erosion advanced, and it became clear that slag-proof erosion nature fell. moreover, in order for this apparent porosity to obtain the zircon refractories of the range 3 to 15% The additive added by natural zircon powder (grain-size grain size: 1-2000 micrometers, mean-particle-diameter:400 μm) It turned out that one kind in high grade zircon (ZrSiO_4) powder, high grade zirconia (ZrO_2) powder + oxidization silicon (SiO_2) powder, and zirconia fiber (ZrO_2) + oxidization silicon (SiO_2) powder is less than 30% at 5% or more.

[0029] Moreover, it has checked that it could fully use also with a glass fiber melting furnace so that clearly also from the result of Table 2.

[0030]

[Effect of the Invention] Slag-proof erosion nature can be improved by controlling increase of coefficient of thermal expansion by making apparent porosity of refractories into 3% or more according to this invention, holding thermal shock resistance, and making apparent porosity into 15% or less, as stated above, the erosion by the slag can be lessened, without reducing thermal shock resistance, and the part which is easy to receive an erosion can also be provided with usable zircon refractories.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ ~~GRAY~~ SCALE DOCUMENTS
- ☐ ~~L~~INES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.